

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279618

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 08 F 4/642  
4/02  
10/00

識別記号

F I  
C 08 F 4/642  
4/02  
10/00

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平9-83763

(22)出願日 平成9年(1997)4月2日

(71)出願人 000005887  
三井化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72)発明者 須永 忠弘  
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧  
化学株式会社内  
(72)発明者 石井 行雄  
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧  
化学株式会社内  
(72)発明者 浅沼 正  
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧  
化学株式会社内

(54)【発明の名称】 オレフィンの重合方法

(57)【要約】

【課題】ポリオレフィンを高活性、高立体規則性で製造し、ポリマーの嵩密度が高く、高い生産性を維持するオレフィン重合用触媒を提供する。

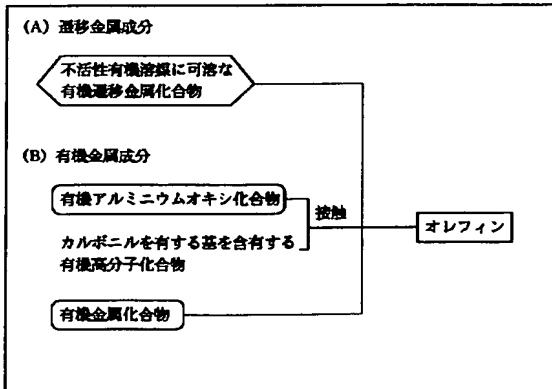
【解決手段】(1)不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物と(2)一般式[1] (化1)で表されるカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた不活性有機溶媒に不溶性の担体と

[化1]



(式中、Qは水素、ヒドロキシ、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ等。)

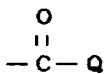
(3)有機金属化合物とを重合直前に接触させて用い、オレフィンを重合する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(1) 不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物と(2)一般式〔1〕(化1)で表されるカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた不活性有機溶媒に不溶性の担体と

## 【化1】



[1]

(式中、Qは水素、ヒドロキシ、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、オキシカルボニル、ハログン、アミノ、アミノカルボニル、ヒドラジノまたはオキシアニオンから選ばれる。)

(3) 有機金属化合物とを用いてオレフィンを重合するにあたり、(1)有機遷移金属化合物、(2)カルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた不活性有機溶媒に不溶性の担体と(3)有機金属化合物を重合直前に接触させて用いることを特徴とするオレフィンの重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィンの重合方法に関する。詳しくは、特定の遷移金属化合物と特定の担体からなるオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、オレフィンの重合触媒として不活性有機溶媒に可溶な遷移金属化合物(均一系触媒)が注目され、これらの中でも特に、いわゆるメタロセン化合物がよく知られている。これらのメタロセン化合物を用いてオレフィンを重合する方法、特に $\alpha$ -オレフィンを立体規則性重合する方法は、W. Kaminsky らによって報告されて以来(特開昭58-19309号公報、Angew. Chem., 97, 507(1985))多くの改良がなされている。

【0003】メタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物を触媒として不活性炭化水素中でオレフィンを重合するスラリー重合法、液化したオレフィンモノマー中で重合する塊状重合法または気体のオレフィンモノマー中で重合する気相重合法では重合中に生成するポリマーまたは有機アルミニウムオキシ化合物が反応器内壁に付着し、除熱能力の低下を引き起こし、さらに、反応器内で塊状物を生成し、ポリオレフィンの製造設備の安定な運転に支障を来す。また、生成ポリマーの粒子径が非常に小さく、ポリマーの嵩密度も低く、生産性を著しく低下させる問題がある。

【0004】これらの問題を解決するために、特開昭60-35006号、特開昭61-108610号、特開昭61-296008号、特開昭63-66206号、特開平2-173104号公報等には、有機アルミニウ

ムオキシ化合物をシリカゲル、アルミナ等の無機酸化物に担持させ、メタロセン化合物と接触して製造した触媒を用いてオレフィンを重合する方法が記載されている。これらの無機酸化物は一般的に酸性の表面水酸基を持っており、これが有機アルミニウムオキシ化合物またはメタロセン化合物と接触することで触媒を担体に担持するものである。

【0005】上記方法によるシリカゲル、アルミナ等のような無機酸化物にメタロセン化合物および有機アルミニウムオキシ化合物を担持した触媒を用いて合成したポリオレフィンは、嵩比重の比較的大きなものであり、重合時にポリマーが反応器へ付着する事もある程度改善できる。

【0006】しかしながらこれらの無機酸化物に有機アルミニウムオキシ化合物と有機金属化合物を担持した担持触媒は、熱的安定性が低く高温で重合すると活性の低下が生じること、また担持触媒に使用される有機遷移金属化合物は非常に不安定な物質が多く、通常担体に使用される無機酸化物の表面にある水酸基と反応して不活性化されてしまうことがあり、無機酸化物を担体に用いた担持触媒でも活性の経時変化が起きやすく、触媒の保存による活性の低下が問題であった。

## 【0007】

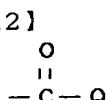
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題を解決した上で、ポリオレフィンを高活性、高立体規則性で製造し、重合反応中に生成するポリマーまたは有機アルミニウムオキシ化合物の反応器内壁への付着もなく、ポリマーの嵩密度が高く、高い生産性を維持するオレフィン重合用触媒を提供することを目的としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、オレフィンを重合するにあたり、(1)有機遷移金属化合物、(2)カルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた不活性有機溶媒に不溶性の担体と(3)有機金属化合物を重合直前に接触させて用いることにより上記課題が解決することを見だし本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明は(1)不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物と(2)一般式〔1〕(化2)で表されるカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた不活性有機溶媒に不溶性の担体と

## 【0010】



[1]

(式中、Qは水素、ヒドロキシ、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、オキシカルボニル、ハログン、アミノ、アミノカルボニル、ヒドラジノまたはオ

キシアニオンから選ばれる。)

(3) 有機金属化合物とを用いてオレフィンを重合するにあたり、(1) 有機遷移金属化合物、(2) カルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた不活性有機溶媒に不溶性の担体と(3) 有機金属化合物を重合直前に接触させて用いることを特徴とするオレフィンの重合方法である。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明であるオレフィン重合用触媒について具体的に説明する。

【0012】本発明において、不活性有機溶媒に可溶または不溶とは、有機遷移金属化合物と担体が次の性質を有することを意味する。

【0013】本発明においては、有機遷移金属化合物と有機金属化合物及び担体成分を不活性有機溶媒中で予め接触させ触媒を調整した後、重合に供する。不活性有機溶媒に可溶、又は不溶とは、両成分を接触させる前において、それぞれの成分が単独で、この触媒の調製に使用する不活性有機溶媒に可溶であり、また不溶である性質を有することを意味する。すなわち、両成分を接触させる前では、有機遷移金属化合物は単独では不活性有機溶媒に可溶であり、また担体は単独では不活性有機溶媒に不溶である性質を有することを意味する。

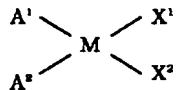
【0014】本発明において上記不活性有機溶媒は、炭素数1から20のアルカン、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物、炭素数2～20のエーテルまたは炭素数1～20のハロゲン化炭化水素である。

【0015】アルカンの具体例としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘプタン、オクタン、イソブタン、ネオペンタン、シクロベンタンまたはシクロヘキサン、デカリニ等が挙げられ、芳香族炭化水素化合物の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キレン等が挙げられ、さらに、炭素数2～20のエーテルであり、エーテルの具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジオキサン等が挙げられ、または炭素数1～20のハロゲン化炭化水素であり、ハロゲン化炭化水素の具体例としてはジクロロメタン、クロロホルム等が例示される。また、不活性有機溶媒はこれらの混合物であっても良い。

【0016】本発明における不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物としては周期表3～8族の遷移金属（化学辞典：東京化学同人、1994年発行の表紙記載の周期律表による）を含む有機遷移金属化合物であり、有機アルミニウムオキシ化合物を助触媒または触媒活性化剤として使用してオレフィンを重合するものであれば特に制限はないが、特に好ましくは下記一般式〔2〕(化3)または下記一般式〔3〕(化4)で表されるメタロセン化合物である。

#### 【0017】

##### 【化3】

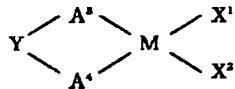


[2]

(式中、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は、シクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレン基であり、またA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>の一つがアミノ基であってもよく、またこれらの基は互いに隣接する置換基が直接結合して同一の環状炭化水素置換基を形成していてもよい。さらにこれらの基中の水素の一部または全部が炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリール、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数6～20のアリールオキシ、炭素数1～20のケイ素含有アルキルから選ばれる置換基で置換されていてもよい。Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はハロゲン、炭素数1～20のアルキルまたはアニオン配位子から選ばれる。)

#### 【0018】

##### 【化4】



[3]

(式中、A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>は、シクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレン基であり、またA<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>の一つがアミノ基であってもよく、またこれらの基は互いに隣接する置換基が直接結合して同一の環状炭化水素置換基を形成していてもよい。さらにこれらの基中の水素の一部または全部が炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリール、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数6～20のアリールオキシ、炭素数1～20のケイ素含有アルキルから選ばれる置換基で置換されていてもよい。A<sup>3</sup>、A<sup>4</sup>は互いに同じであっても異なっていてもよい。Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Yは-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-、または-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>- (R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>またはR<sup>4</sup>は、水素、炭素数1～20のアルキル、炭素数6～20のアリール、炭素数1～20のアルコキシ、炭素数6～20のアリールオキシ、炭素数1～20のケイ素含有アルキルから選ばれ、またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに同じであっても異なっていてもよい。)、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はハロゲン、炭素数1～20のアルキルまたはアニオン配位子から選ばれる。)

【0019】上記一般式〔2〕および〔3〕において、炭素数1～20のアルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、またはイソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはメンチル等が挙げられる。炭素数6～20のアリールとしては、フェニル、トリル、またはナフチル等が挙げられる。また、炭素数1～20のアルコキシとしては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、また

はイソプロポキシ、tert-ブトキシ、ネオペントオキシまたはシクロペントキシ、シクロヘキシロキシ、またはメントキシ等が挙げられる。炭素数6～20のアリールオキシとしては、フェノキシ、トリルオキシ、キシリルオキシまたはナフチルオキシ等が挙げられる。

【0020】また、炭素数1～20のケイ素含有アルキルとしては、トリメチルシリル、ジメチルエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、シクロヘキシルジメチルシリル、トリフェニルシリルまたは2-(メチルジフェニルシリル)エチル等が挙げられる。

【0021】また、互いに隣接する置換基が直接結合して同一の環状炭化水素置換基を形成していてもよい。具体的には、環状炭化水素置換基で互いに結合したシクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、ベンゼン環、ナフタレン環及びそれらの誘導体が例示される。

【0022】上記一般式〔3〕において、Yは-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-、-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>-、または-SiR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>-であり、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン(またはイソアロビリデン)、ジフェニルメチレンまたはエチレン、1,2-ジメチルエチレン、1,1,2,2-テトラメチルエチレンまたはジメチルシリル、ジフェニルシリル等が例示される。

【0023】上記一般式〔2〕及び〔3〕において、Mは周期表第4族から選ばれる金属であり、Mとしてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。また、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>はハロゲン、アルキル基またはアニオン配位子から選ばれ、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれ、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル等の直鎖状アルキル基、イソアロピル等の分岐状アルキル基またはシクロプロピル等の環状アルキル基等が挙げられる。

【0024】また、アニオン配位子としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィンまたはジフェニルメチルホスフィンなどの有機リン化合物、またはメトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ、フェノキシ、またはナフトキシなどのアルコキシリガンド、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル化合物が挙げられる。

【0025】以下に本発明における上記一般式〔2〕及び〔3〕のメタロセン化合物の具体例を示すが、オレフィンを重合するメタロセン化合物であれば、特に、これらに限定されるものではない。

【0026】一般式〔2〕のメタロセン化合物としては、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、

ムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(4-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニル(ジ-tert-ブチルアミド)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(インデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジメチル、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジメチル、ビス(4-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニル(ジ-tert-ブチルアミド)ジルコニウムジメチル等及び上記メタロセン化合物のジルコニウムがチタンまたはハフニウムに替えたメタロセン化合物等が挙げられる。

【0027】また、一般式〔3〕のメタロセン化合物としては、ジメチルシリルビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)(3',5'-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)(2',4',5'-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-トリメチルシリル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2,4-ジメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2,4,7-トリメチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(ベンズ[e]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-メチルベンズ[e]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(3-メチルベンズ[e]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(ベンズ[f]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(2-メチルベンズ[f]インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(3-メチル

ベンズ [ f ] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(シクロペンタ [ c d ] インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5' -トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス( t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-トリメチルシリル-4- t-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-メチルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2, 4, 7-トリメチルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(ベンズ [ e ] インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-メチルベンズ [ e ] インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(3-メチルベンズ [ e ] インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(ベンズ [ f ] インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(2-メチルベンズ [ f ] インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(3-メチルベンズ [ f ] インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリルビス(シクロペンタ [ c d ] インデニル) ジルコニウムジメチル等及び上記メタロセン化合物のジルコニウムがチタンまたはハフニウムに替えたメタロセン化合物等が挙げられる。

【0028】さらに、イソプロピリデン（シクロペニタジエニルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペニタジエニル-インデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペニタジエニル-2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペニタジエニル-3-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペニタジエニル-4-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、

イソアロビリデン（シクロペニタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソアロビリデン（メチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソアロビリデン（ジメチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソアロビリデン（テトラメチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド。

【0029】または、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル-2, 7-ジ-7-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル-3-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル-4-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（シクロペニタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（ジメチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（テトラメチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド。

【0030】またはシクロヘキシリデン（シクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペニタジエニル-インデニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペニタジエニル-2, 7-ジ-7-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペニタジエニル-3-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペニタジエニル-4-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（シクロペニタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（メチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（ジメチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（テトラメチルシクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、またはジメチルシリル（シクロペニタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（シクロペニタジエニル-インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（シクロペニタジエニル-2, 7-ジ-7-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（シクロペニタジエニル-3-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（シクロペニタジエニル-4-メチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル（シクロペニタジエニル-オクタヒドロフルオレニル）ジルコニウムジクロリド。

ロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (ジメチルシクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、またはイソアプロビリデン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジメチル、イソアプロビリデン (シクロペンタジエニル-インデニル) ジルコニウムジメチル、イソアプロビリデン (シクロペンタジエニル-2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジメチル、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル-2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル-インデニル) ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル-2, 7-ジ-t-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル等及び上記メタロセン化合物のジルコニウムがチタンまたはハフニウムに替えたメタロセン化合物等が挙げられる。

【0031】さらに、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジイソプロピルエチリジイル-1, 2-ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジイソプロピルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (3' -メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4' -イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4' -メチル-4' -イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4' -シクロヘキシリデン) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチル-4' -シクロヘキシリデン) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4' -フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4', 7' -ジフェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチル-4' -フェニ

ルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4' -ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチル-4' -ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (5' -フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4' -メトキシインデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (ベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (3' -メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (ベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチルベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (3' -メチルベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (シクロペンタ [cd] インデニル) ジルコニウムジクロリド。

【0032】またはエチレンビス (インデニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチル-4' -イソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (4', 7' -ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジメチル、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチル-4' -フェニルインデニル) ジルコニウムジメチル、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジメチル、1, 2-ジメチルエチリジイル-1, 2-ビス (2' -メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジメチル等及び上記メタロセン化合物のジルコニウムがチタンまたはハフニウムに替えたメタロセン化合物等が挙げられる。

【0033】さらに、エチレン (t-ブチルアミド-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (t-ブチルアミド-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (t-ブチルアミド-テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリル (t-ブチルアミド-インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチル

シリル(テープチルアミドーフルオレニル)ジルコニウムジクロリド(テトラヒドロフラン)、ジメチルシリル(テープチルアミドーフルオレニル)ジルコニウムジクロリド(ジエチルエーテル)、エチレン(テープチルアミドーシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、エチレン(テープチルアミドーテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル(テープチルアミドーテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル(テープチルアミドーインデニル)ジルコニウムジメチル、ジメチルシリル(テープチルアミドーフルオレニル)ジルコニウムジメチル(テトラヒドロフラン)、ジメチルシリル(テープチルアミドーフルオレニル)ジルコニウムジフェニル等及び上記メタロセン化合物のジルコニウムがチタンまたはハフニウムに替えたメタロセン化合物等が挙げられる。

【0034】本発明の不活性有機溶媒に不溶性の担体を構成する一般式〔1〕で表されるカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物において、Qは水素、ヒドロキシ、アルキル、アリール、アルコキシ、アリールオキシ、オキシカルボニル、ハロゲン、アミノ、アミノカルボニル、ヒドラジノまたはオキシアニオンから選ばれる。不活性有機溶媒に不溶性の担体は該有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触したものである。具体的には一般式〔1〕で表されるカルボニルを有する基のQが水素または酸素を含む官能基は、それぞれホルミル(またはアルデヒド)またはカルボキシであり、またQがアルキルまたはアリールである官能基は、それぞれアルキルケトンまたはアリールケトンである。この場合のアルキルとしては好ましくは炭素数1から20のアルキルであり、具体例としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、またはイソプロピル、tert-ブチル、ネオペンチル、またはシクロベンチル、シクロヘキシル、メンチルが挙げられる。また、アリールとしては好ましくは炭素数6～20のアリールであり、フェニル、トリル、キシリル、ナフチルまたはアントリル等が挙げられる。

【0035】Qがアルコキシまたはアリールオキシである官能基は、いわゆるエステルであり、それぞれアルコキシカルボニルまたはアリールオキシカルボニルである。ここでアルコキシとしては好ましくは炭素数1から20のアルコキシであり、具体例としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキシロキシ、またはイソプロポキシ、tert-ブトキシ、ネオペントオキシ、またはシクロペントキシ、シクロヘキシロキシ、メントキシ等が挙げられる。また、アリールオキシとしては好ましくは炭素数6～20のアリールオキシであり、フェノキシ、トリルオキシ、キシリルオキシ、ナフチルオキシまたはアントリルオキシ等が挙げられる。

【0036】また、Qがオキシカルボニルである官能基は、カルボン酸無水物であり、Qがハロゲンである官能基は、ハロホルミルであり、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素から選ばれる。さらに、Qがアミノ、アミノカルボニルまたはヒドラジノである官能基は、それぞれアミド(またはカルバモイル)、イミドまたはヒドラジドであり、それらの官能基の水素が、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、またはイソプロピル、tert-ブチル、またはシクロベンチル、シクロヘキシル等のアルキルまたはフェニル、トリル等のアリールで置換されてもよい。また、Qがオキシアニオンである官能基は、カルボオキシニウムであり、この対カチオンとしてはアンモニウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、錫等が挙げられる。

【0037】本発明における一般式〔1〕で表されるカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物は、

(I) カルボニルを有する基を含有するモノマーを  
(共)重合して得られる有機高分子化合物。

(II) 官能基のない有機高分子化合物にカルボニルを有する基を含有する不飽和化合物をグラフトまたはグラフト  
(共)重合して得られる有機高分子化合物。

【0038】(III)カルボニルを有する化合物またはカルボニルを有する基の前駆体化合物で変性して得られる有機高分子化合物に分類される。

【0039】これらの分類について具体的に説明すると、(I)のカルボニルを有する基を含有するモノマーを(共)重合して得られる有機高分子化合物は、モノマーとして、例えば、メタクリル酸、アクリル酸等のアクリル酸類、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エスエル類、メタクリルアミド、アクリラミド、クロトンアミド等のアクリラミド類、酢酸ビニル、メチルビニルケトン、塩化アクリロイル、アクリルアルデヒド等のビニル類、 $\beta$ -プロピオラクトン等のラクトン類、 $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタム類、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート等のイソシアネート類、 $\beta$ -ベンジルアスパラギン酸無水物、4-ベンジルオキサゾリド-2、5-ジオン等のN-カルボキシアミノ酸無水物類、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、 $\omega$ -アミノウンデカン酸等のアミノカルボン酸類、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸等のカルボン酸無水物類、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、フェニレンジアミン等のアミン類、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類、アジピン酸ジクロリド、フタル酸ジクロリド等のハロホルミル類、テレフタル酸ジメチル等のエステル類、またはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスフェノールA等のアルコール類などから選ばれ、これら

の単独重合体、または2種類以上のモノマーとの共重合体、またはカルボニルを有する基を含有しないモノマー、例えば、 $\alpha$ -オレフィン類、スチレン類、エポキシ類、エーテル類等との共重合体が挙げられる。

【0040】また、カルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物を合成する重合方法はラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、遷移金属触媒重合、開環重合、重付加、付加縮合または重縮合のいずれであっても良く、特に制限されない。

【0041】さらに、(II)の官能基のない有機高分子化合物にカルボニルを有する基を含有する不飽和化合物をグラフトまたはグラフト重合して得られる有機高分子化合物は、例えば、官能基のない高分子化合物であるポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンコポリマー、ポリブテン、エチレン・ブテンコポリマー、エチレン・プロピレン・ブテンコポリマー、ポリイソブテン、ポリベンテン、ポリ4-メチルベンテン、ポリノルボルネン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリエチレンオキシド、ポリアロビレンオキシド、ポリテトラヒドロフラン、ポリシロキサン等の高分子化合物に、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンコポリマー、ポリブテン、エチレン・ブテンコポリマー、エチレン・プロピレン・ブテンコポリマー、ポリイソブテン、ポリベンテン、ポリ4-メチルベンテン、ポリノルボルネン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレンに、例えば、カルボニルを有する基を含有する不飽和化合物であるメタクリル酸、アクリル酸等のアクリル酸類、メタクリル酸メチル、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類、メタクリルアミド、アクリルアミド、クロトンアミド等のアクリルアミド類、酢酸ビニル、メチルビニルケトン、塩化アクリロイル、アクリルアルデヒド等のビニル類、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物類、マレイン酸、イタコン酸等のジカルボン酸類などをラジカル反応によってグラフトまたはグラフト重合して得られる有機高分子化合物が挙げられる。

【0042】また、(III)のカルボニルを有する基を含有する化合物またはカルボニルを有する基の前駆体化合物で変性して得られる有機高分子化合物は、例えば、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルビリジン、ニトロ化ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、セルロース等の有機高分子化合物を、例えば、エステル化反応、酸化反応、還元反応、アシル化反応等の反応によって部分的に変性または改質された有機高分子化合物が挙げられ、またはポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレンをフリーデル・クラフト反応によってアセチルクロライド、アジピン酸ジクロリド、フタル酸ジクロリド等のハロホルミル類、無水酢酸で部分的に変性または改質

された有機高分子化合物が挙げられる。

【0043】さらに、上述の一般式〔1〕で表されるカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物の合成方法には特に制限はなく、有機系または水系媒体中での反応、気相反応、気/固反応、無溶媒である塊状反応、または溶融混練下での反応等のいかなる反応形態で合成されてもよい。また、該有機高分子化合物中の官能基の含有量は、該高分子化合物1gあたり、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルである。

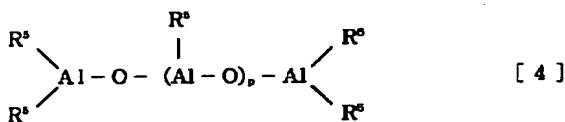
【0044】本発明において不活性有機溶媒に不溶性の担体を構成する有機高分子化合物、好ましくは、上述の分類に属する有機高分子化合物であり、特に好ましくはポリオレフィンにカルボニルを有する基を含有する不饱和化合物をグラフトまたはグラフト重合したものである。さらに具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブテン、ポリベンテン、ポリ4-メチルベンテン、ポリノルボルネン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリエチレンオキシド等のポリオレフィンに無水マレイン酸、無水イタコン酸、またはメタクリル酸、アクリル酸、またはメタクリル酸メチル、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリル酸メチル等をグラフトした後、さらに有機ポリマーにグラフトされた官能基をエステル化反応、アミド化反応、ハロホルミル化、アシル化反応等の反応によって少なくとも部分的に変性または改質された有機ポリマーある。

【0045】本発明において、不活性有機溶媒に不溶性の担体は、上述のカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触することによって有機アルミニウムオキシ化合物を有機高分子化合物と結合したものが好ましく例示され、有機アルミニウムオキシ化合物は有機高分子化合物と化学的な結合によって担体を形成している。したがって、不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物と不活性有機溶媒に不溶性の担体からなる触媒は、有機遷移金属化合物はカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に結合した有機アルミニウムオキシ化合物を介して担持されており、有機遷移金属化合物が有機高分子化合物のカルボニルを有する基との化学結合によって、または有機高分子化合物に含浸させることによって、有機高分子化合物に直接担持されているものではないと推定される。

【0046】本発明において、有機アルミニウムオキシ化合物としては、従来公知のアルミノキサンを用いることができ、下記一般式〔4〕(化5)、または下記一般式〔5〕(化6)で表される化合物が用いられる。

【0047】

【化5】



(式中  $\text{R}^5$  は同じでも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル、6～18のアリール、または水素であり、 $p$ は2～50、好ましくは10～35の整数である。)

【0048】

【化6】



(式中  $\text{R}^5$  は同じでも異なってもよく、炭素数1～6のアルキル、6～18のアリール、または水素であり、 $p$ は2～50、好ましくは10～35の整数である。)

【0049】また、上記有機アルミニウムオキシ化合物に有機アルミニウム化合物が混合されていてもよい。

【0050】本発明において、不活性有機溶媒に不溶性の担体はカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触する方法によって製造できるが、具体的には、

(A) 加熱した不活性有機溶媒に溶解させたカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触する方法。

(B) 不活性有機溶媒に懸濁させたカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触する方法。

(C) 粉体のカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触する方法が挙げられる。

【0051】(A) および(B) の方法で用いられる不活性有機溶媒は、アルカン、芳香族炭化水素、エーテルまたはハロゲン化炭化水素であり、好ましくは炭素数1から20のアルカン、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物、炭素数2～20のエーテルまたは炭素数1～20のハロゲン化炭化水素である。さらに具体的にはアルカンとしては、ペンタン、ヘプタン、オクタン、またはイソブタン、ネオペンタン、シクロヘプタンまたはデカリン等が挙げられ、芳香族炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられ、エーテルとしては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンおよびジオキサン等が挙げられ、またはハロゲン化炭化水素としてはジクロロメタン、クロロホルム等が挙げられる。また、不活性有機溶媒はこれらの混合物であっても良い。

【0052】(A) の方法では、室温で不活性有機溶媒に不溶性のカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物を不活性有機溶媒で40℃～250℃、好ましくは60℃～200℃の接触温度範囲で加熱、溶解させた

溶液と有機アルミニウムオキシ化合物とを10分～24時間の接触時間で混合、接触させる。さらに、接触処理した溶液は、例えば、以下のようにして粉体状の有機アルミニウムオキシ化合物を担持した有機高分子化合物を得ることができる。I 冷却することによって固体成分を析出させる。J 溶液に貧溶媒を加えることによって析出させる。K 溶液をノズルを経て貧溶媒に噴霧し、析出させる。L 溶液をスプレードライヤーで溶媒が気化する雰囲気に噴霧し、粉体化させる。M 溶液から溶媒を除去乾固し、振動ミル、ボールミル等によって粉碎する。I～Mの操作温度は有機高分子化合物の融点温度以下である。

【0053】また、(B) の方法は該有機高分子化合物を不活性有機溶媒に懸濁させ、-80℃～200℃、好ましくは-20℃～150℃の接触温度範囲で有機アルミニウムオキシ化合物と10分～24時間の接触時間で混合、接触させる。さらに、この接触処理した懸濁液に貧溶媒を加えても良い。また、懸濁液から溶媒を除去し、さらに振動ミル、ボールミル等によって粉碎してもよい。

【0054】また、(C) の方法は、最も簡便な方法であり、実質的には溶媒の不存在下で粉体状のカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物をミキサーまたはミル等の混合機または粉碎機で-80℃～200℃、好ましくは-20℃～150℃の接触温度範囲で有機アルミニウムオキシ化合物を30分～24時間の接触時間で混合、接触させる。さらに、得られた粉体を貧溶媒に懸濁させても良い。

【0055】また、上記の(A)～(C) の方法におけるカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物と有機アルミニウムオキシ化合物の接触量の割合は、該有機高分子化合物1gに対して有機アルミニウムオキシ化合物に含有されるアルミニウムのモル数として  $1 \times 10^{-5} \sim 0.1$  モル/g、好ましくは  $1 \times 10^{-4} \sim 0.01$  モル/gである。

【0056】本発明において、上記の(A)～(C) の方法によって得られたカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた担体は、不活性有機溶媒で洗浄し、担体を形成していない有機アルミニウムオキシ化合物を除去することが、有機アルミニウムオキシ化合物の反応器内壁への付着を防止する観点から好ましい。その洗浄方法としては、有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた担体を不活性有機溶媒に懸濁させるか、または不活性有機溶媒を該担体にリソスした後、沪過またはデカンテーションまたは遠心分離して洗浄物を得る方法等が例示される。ここで用いられる不活性有機溶媒は、担体を形成していない有機アルミニウムオキシ化合物を溶解し、かつ有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた担体が不溶性溶媒であることが好ましい。また、洗浄溶媒量及び洗浄回数は特に制限

はない。また、洗浄温度は有機高分子化合物の融点温度以下である。

【0057】本発明の不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物とカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた不活性有機溶媒に不溶性の担体及び有機金属化合物からなる触媒を用いてオレフィンを重合する方法において、該有機遷移金属化合物と該担体の使用量は、該有機遷移金属化合物の遷移金属のモル数に対する該担体に含有されるアルミニウムのモル数の比（アルミニウム／遷移金属）として1～10000、好ましくは10～2000である。

【0058】本発明において重要な点は、不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物とカルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた担体と有機金属化合物を重合直前に接触させることである。

【0059】本発明におけるオレフィン重合方法は、

(1) 有機遷移金属化合物と、(2) カルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた担体と(3) 有機金属化合物を接触せしめて得られる重合触媒を用いるが、重合に使用する直前に(1)の化合物、(2)の担体及び(3)の化合物を接触させることが重要である。好ましくは、(1)の化合物と(3)の化合物を混合接触させ、次いで(2)の担体を混合接触させる方法が望ましい。

(1)の化合物と(3)の化合物を混合接触させた場合、(1)の化合物の安定性が増すため1カ月程度の長期保存が可能となる。従って接触させてから1カ月後に、(2)の担体と重合直前に接触させてオレフィンの重合に用いても何ら問題はない。

【0060】また、本発明においてオレフィンの重合に併用する有機金属化合物としては、金属が周期表第1族、第2族、第12族及び第13族から選ばれるアルキル金属化合物であり、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、またはベリリウム、マグネシウム、または亜鉛、カドミウム、またはアルミニウム、ガリウムと炭素数1～20のアルキルからなる有機金属化合物である。特に好ましくは、炭素数1～20のアルキルアルミニウム化合物である。さらに、アルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジn-プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジsec-ブチルアルミニウムクロリド等が挙げられ、特に好ましくはトリメチルアルミニ

ウム、トリエチルアルミニウム、トリn-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウムである。

【0061】有機金属化合物と不活性有機溶媒に可溶な有機遷移金属化合物の使用量は、該有機遷移金属化合物の遷移金属のモル数に対する有機金属化合物のモル数との比（有機金属化合物／遷移金属）として1～10000、好ましくは10～1000である。また、有機金属化合物と有機高分子化合物に有機アルミニウムオキシ化合物を接触させた担体の使用量は、有機金属化合物のモル数に対する該担体に含有されるアルミニウムのモル数の比（該担体中のアルミニウム／有機金属化合物）として0.01～100、好ましくは0.1～10である。

【0062】本発明においては、必要に応じて、オレフィンの重合触媒の調製に不活性有機溶媒を用いることができる。オレフィンの重合触媒調製に用いる不活性有機溶媒としては、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペントン、シクロヘキサン等のアルカン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0063】また、触媒調製温度は、-80℃～250℃、好ましくは-20℃～200℃である。

【0064】本発明において重要なのは重合直前に上記各成分を接触させることであり、接触後重合に用いられるまでの時間（以下、調製時間という）は、1分～12時間、好ましくは10分～2時間である。

【0065】本発明において、有機遷移金属化合物と不活性有機溶媒に不溶の担体と有機金属化合物からなる触媒を、予め少量のオレフィンで重合または共重合して用いても良い。これによって生成ポリマーの嵩比重の向上等の効果が得られる。この際、固体触媒1gあたりのオレフィンを重合または共重合させて含有させるオレフィンの重合体量は、0.1～300g、好ましくは0.5～100gである。この予め少量のオレフィンを重合させて固体触媒を調製する方法は、不活性な炭化水素中でオレフィンを重合するスラリー重合法、液化したモノマー中で重合する塊状重合法または気体のオレフィンモノマー中で重合する氣相重合法で行うことができる。重合温度としては、通常-100～200℃、好ましくは-20～100℃である。重合圧力としては特に制限はなく、常圧～50kg·f/cm<sup>2</sup>であり、バッチ重合、セミバッチ重合または連続重合のいずれの重合形態をとってもよい。

【0066】本発明において、不活性溶媒に可溶な有機遷移金属化合物と不活性有機溶媒に不溶性の担体及び有機金属化合物からなる触媒を用いてオレフィンを重合させるオレフィンとしては好ましくは炭素数2～20のα-オレフィン（エチレンも含む）、さらに好ましくは炭

素数2～10の $\alpha$ -オレフィンである。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、スチレン等が挙げられる。また、さらにブタジエン、1,4-ペントジエン、1,5-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン等の炭素数4～20のジエン、あるいは、ジシクロペントジエン、ノルボルネン、メチルノルボルネン、テトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン等の環状オレフィン、あるいは、アリルトリメチルシラン、ビニルトリメチルシラン等のケイ素含有オレフィン等が挙げられる。また、これらのオレフィンは単独で重合しても、2種類以上の組み合わせで重合してもよい。

【0067】本発明においては、オレフィンの重合は不活性な炭化水素中でオレフィンを重合するスラリー重合法ばかりでなく、液化したモノマー中で重合する塊状重合法または気体のオレフィンモノマー中で重合する気相重合法でも行うことができる。さらに本発明の触媒はオレフィンの溶液重合にも使用できる。

【0068】その際の、重合温度としては、-100～200°C、好ましくは-20～100°Cである。重合圧力としては、常圧～80kg·f/cm<sup>2</sup>であり、バッチ重合、セミバッチ重合または連続重合のいずれの重合形態を取ってもよい。また水素などの分子量調節剤を用いてオレフィン重合体の分子量を調節することもできる。

#### 【0069】

【実施例】以下に実施例を示しさらに本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0070】本発明において融点( $T_m$ )、分子量分布指數(PDI)、極限粘度([ $\eta$ ])は以下の方法で測定した。

【0071】・融点( $T_m$ )：示差走査熱量分析(DSC)で測定した融点( $T_m$ )は以下の条件で測定した。

【測定装置】パーキンエルマー DSC-4、昇温速度：10°C/min、降温速度：-10°C/min、または-30°C/min]

・分子量分布指數(PDI =  $M_w/M_n$ )：ゲルパーミエイションクロマトグラフィによって数平均分子量( $M_n$ )及び重量平均分子量( $M_w$ )を以下の条件で測定した。【測定装置】ウォーターズ 150CVPplus、カラム：Shodex GPC AD-80M/S(排他限界： $2 \times 10^7$ )、移動相：1,3,5-トリクロロベンゼン、カラム温度：135°C、測定流量：1.0 ml/min、試料濃度：0.2wt/vol%、インジェクター容量：0.200ml、検出器：示差屈折計及びビスコメータ、標準サンプル：ポリスチレンスタンダード】

・極限粘度([ $\eta$ ])：135°Cテトラリン中で粘度を測定した。dl/gで表される。

#### 【0072】実施例1

〔カルボニルを有する基を含有する有機高分子化合物によるアルミニウムオキシ化合物を接触させた担体(A)の調製〕充分に窒素置換した5リットルの四口フラスコに無水マレイン酸グラフトポリプロピレン20.0g(Mw: 43500、無水マレイン酸含有率：6.7wt%、0.68ミリモル/g)をキシリソ4.2リットルに懸濁させ、145°Cで加熱し、完全に溶解させた。窒素雰囲気下、還流下で溶液に滴下漏斗を用いて、メチルアルミニノキサン(アルベマール社製、メチルアルミニノキサン含有率 9wt%)トルエン溶液360mlを加え、4時間還流した。20°Cまで冷却し、1000mlのヘキサンを加え30分攪拌して静置した。2.5リットルの上澄み液を逆戻過法で抜液し、溶媒を窒素を通気させてある程度除いた後、減圧乾燥して37.4gの黄色の固体を得た。さらに振動ミルで粉碎した。粉碎された固体に400mlのトルエンを加え懸濁液を30分攪拌して静置し、上澄み液を逆戻過で抜液した。このトルエン洗浄を3回繰り返し、減圧乾燥して31.5gの淡黄色の固体触媒成分(A)を得た。この固体触媒成分中のアルミニウム含有量は、5.9ミリモル/gであった。

【0073】〔プロピレンの重合〕充分に窒素置換した100ml二口フラスコに得られた上記淡黄色の固体触媒成分(A)240mgを取り、ヘプタン20mlを加えた。別の100ml二口フラスコ中でジフェニルメチレン(シクロペントジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド2.0mgとトリイソブチルアルミニウム0.128gのヘプタン20mlの混合溶液を固体触媒成分のヘプタン懸濁液に加え、これを直ちに(接触時間は約1分間)予め充分に窒素、次いでプロピレンで置換された5リットルのステンレス製オートクレープに装入した後、プロピレンを1.5kg及び水素を3Nリットル加え、60°Cまで昇温し、その温度を保ちながら1時間重合した。この重合で、オートクレープ内壁、攪拌翼およびシャフトにおけるポリマーの付着、またはファウリングは全くなかった。ポリマーの収量は822gであった。

【0074】この得られたポリマーの物性を測定した結果、極限粘度[ $\eta$ ]は1.48dl/g、PDIは2.4であり、 $T_m$ は133°C、嵩密度は0.36g/mlであった。

#### 【0075】比較例1

〔プロピレンの重合〕充分に窒素置換した100ml二口フラスコに実施例1で合成した固体触媒成分(A)240mgを取り、ヘプタン20mlを加えた。さらに次いでジフェニルメチレン(シクロペントジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド1.0mgを加えて24時間接触させた後(接触時間は24時間)、トリイソブチルアルミニウム0.128gを加え、触媒を調製し

た。

【0076】以下実施例1と同様に行った。この重合で、オートクレーブ内壁、攪拌翼およびシャフトにおけるポリマーの付着、またはファウリングは全くなかった。ポリマーの収量は700gであった。得られたポリマーの極限粘度[η]は1.40dL/g、PDIは2.3であり、Tmは133°C、嵩密度は0.35g/mLであった。

#### 【0077】比較例2

【プロピレンの重合】充分に窒素置換した100mL二口フラスコに実施例1で合成した固体触媒成分(A)240mgを取り、ヘプタン20mLを加えた。ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド1.0mgを加えて72時間接触させた後(接触時間は72時間)、トリイソブチルアルミニウム0.128gを加え、触媒を調製した。

【0078】以下実施例1と同様に行った。この重合

で、オートクレーブ内壁、攪拌翼およびシャフトにおけるポリマーの付着、またはファウリングは全くなかった。ポリマーの収量は250gであった。得られたポリマーの極限粘度[η]は1.49dL/g、PDIは2.3であり、Tmは133°C、嵩密度は0.35g/mLであった。

#### 【0079】

【発明の効果】本発明の手法で本発明の触媒を用いることにより、オレフィンを高活性で重合でき、立体規則性の高いポリマーが得られる。また重合反応中に生成するポリマーや有機アルミニウムオキシ化合物等の反応器内壁への付着、汚れがなく、ポリマーの嵩比重が高い。高い生産性を維持でき、高品質の製品を製造することができる、産業への寄与が極めて大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の理解を助けるためのフローチャート図である。

【図1】

